



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 07 719.6

**Anmeldetag:** 19. Februar 2000

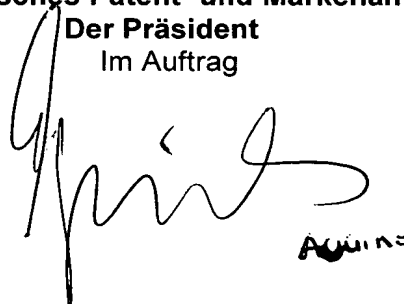
**Anmelder/Inhaber:** Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Weiß-opake Folie mit niedriger Transparenz aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit zusätzlicher Funktionalität

**IPC:** B 32 B, C 08 K, B 29 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Juli 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



AG 105

Weiß-opake Folie mit niedriger Transparenz aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit zusätzlicher Funktionalität

Die Erfindung betrifft eine weiß-opake, biaxial orientierte Folie mit niedriger Transparenz aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm liegt, wobei mindestens eine Folienoberfläche mit einer zusätzlichen Funktionalität versehen ist. Die Folie enthält mindestens Bariumsulfat sowie einen optischen Aufheller und zeichnet sich durch eine gute Verstreckbarkeit, durch eine niedrige Transparenz sowie sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

In vielen Fällen wird bei Lebensmittelverpackungen eine hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen verlangt. Üblicherweise werden deshalb metallisierte oder mit Polyvinylidenchlorid (PVDC) beschichtete Polypropylenfolien verwendet. Bei mit PVDC beschichteten Folien erfolgt die Beschichtung - ebenso wie bei der Metallisierung - in einem zweiten Arbeitsgang, der die Verpackung deutlich verteuert. Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) zeigen ebenfalls eine hohe Sperrwirkung. Aber mit EVOH modifizierte Folien sind besonders empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, was den Anwendungsbereich dieser Folien einschränkt. Wegen ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften sind sie zudem relativ dick, oder sie müssen kostenintensiv mit anderen Materialien laminiert werden. Außerdem sind mit EVOH modifizierte Folien nach Gebrauch aufwendiger zu entsorgen als andere Folien. Einige Rohstoffe sind zudem für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen ungeeignet bzw. nicht behördlich zugelassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine weiß-opake, biaxial orientierte Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm und mit mindestens einer zusätzlichen

Funktionalität bereitzustellen, die neben einer guten Verstreckbarkeit, guten mechanischen sowie optischen Eigenschaften, einer niedrigen Gelbzahl, vor allem einen hohen Weißgrad sowie eine niedrige Transparenz aufweist und die sich einfach und wirtschaftlich herstellen läßt und keine Entsorgungsprobleme verursacht.

5

Zu den guten optischen Eigenschaften zählen beispielsweise eine homogene, streifenfreie Einfärbung, eine niedrige Lichttransmission/Transparenz ( $\leq 30\%$ ), ein akzeptabler Oberflächenglanz ( $\geq 10$ ), sowie eine niedrige Gelbzahl (dickenabhängig,  $\leq 45$  bei 250  $\mu\text{m}$ -Folien,  $\leq 20$  bei 50  $\mu\text{m}$  Folien).

10

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem ein hoher E-Modul ( $E_{\text{MD}} \geq 3300 \text{ N/mm}^2$ ;  $E_{\text{TD}} \geq 4200 \text{ N/mm}^2$ ) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD  $\geq 120 \text{ N/mm}^2$ ; in TD  $\geq 170 \text{ N/mm}^2$ ) und schließlich noch gute Reißdehnungswerte in Längs- (MD) und Querrichtung (TD) (in MD  $\geq 120 \%$ ; in TD  $\geq 50 \%$ ).

15

Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, daß sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren läßt.

20

Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Folie rezyklierbar sein, d.h. daß während der Folienherstellung im laufenden Betrieb anfallendes Verschnittmaterial wieder in den Produktionsbetrieb zurückgeschleust werden kann, insbesondere ohne Verlust der optischen und der mechanischen Eigenschaften, damit sie beispielsweise auch für Innenanwendungen und im Messebau eingesetzt werden kann.

25

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine weiß-opake Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, daß die Folie mindestens Bariumsulfat und mindestens einen optischen Aufheller enthält, daß das Bariumsulfat und/oder der

optische Aufheller direkt in den kristallisierbaren Thermoplasten eingearbeitet sind oder als Masterbatch bei der Folienherstellung zudosiert werden und daß mindestens eine Oberfläche der Folie eine funktionale Beschichtung mit einer Dicke von 5 bis 100 nm trägt.

5 Die Folie gemäß der Erfindung enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

10 Erfindungsgemäß versteht man unter einem kristallisierbaren Thermoplasten

- kristallisierbare Homopolymere;
- kristallisierbare Copolymere;
- kristallisierbare Compounds;
- kristallisierbares Rezyklat und

15 - andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie. Es umfaßt:

- 20
- 1) Das Herstellen einer Folie aus mindestens einer Basis- und gegebenenfalls Deckschicht(en) durch Extrusion oder gegebenenfalls Koextrusion;
  - 2) das biaxiale Verstrecken der Folie;
  - 3) das Thermofixieren der verstreckten Folie und
  - 4) das Funktionalisieren mindestens einer Folienoberfläche vor, während oder nach den Schritten b und/oder c.

25

Die Folie gemäß der Erfindung kann sowohl einschichtig sein, d.h. die Folie hat nur eine Basisschicht und die funktionale Beschichtung, als auch mehrschichtig, d.h. die Folie hat eine Basisschicht, mindestens eine Deckschicht auf der Basisschicht und die funktionale

Beschichtung, wobei die Kombination aus Basisschicht und Deckschicht zweckmäßigerweise über die Koextrusions-Technologie hergestellt wird.

5 Die Folie enthält erfindungsgemäß mindestens Bariumsulfat als Pigment, wobei die Menge an Pigment vorzugsweise im Bereich zwischen 0,2 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten. Vorzugsweise wird das Bariumsulfat über die sogenannte Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert.

10 Die Folie enthält erfindungsgemäß mindestens einen optischen Aufheller, wobei der optische Aufheller in einer Menge im Bereich von 10 bis 50.000 ppm, insbesondere von 20 bis 30.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 25.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, eingesetzt wird. Vorzugsweise wird auch der optische Aufheller über die sogenannte Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert.

15 Die erfindungsgemäßen optischen Aufheller sind in der Lage, UV-Strahlen im Bereich von 360 bis 380 nm zu absorbieren und als längerwelliges, sichtbares blauviolett Licht wieder abzugeben.

20 Geeignete optische Aufheller sind Bis-benzoxazole, Phenylcumarine und Bis-steryl-biphenyle, insbesondere Phenylcumarin, besonders bevorzugt ist Triazin-phenylcumarin, das unter der Produktbezeichnung <sup>®</sup>Tinopal (Ciba-Geigy, Basel, Schweiz) erhältlich ist, sowie <sup>®</sup>Hostalux KS (Clariant, Deutschland) und <sup>®</sup>Eastobrite OB-1 (Eastman).

25 Sofern zweckmäßig, können neben dem optischen Aufheller auch noch in Polyester lösliche blaue Farbstoffe zugesetzt werden. Als geeignete blaue Farbstoffe haben sich Kobaltblau, Ultramarinblau und Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere Sudanblau 2 (BASF, Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland) erwiesen.

Die blauen Farbstoffe werden in Mengen im Bereich von 10 bis 10.000 ppm, insbesondere 20 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, eingesetzt.

5 Es war völlig überraschend, daß der Einsatz der oben genannten Kombination aus Bariumsulfat und optischem Aufheller und gegebenenfalls blauen Farbstoffen in den Folien in Verbindung mit dem erhöhten Längsstreckverhältnis bei der Folienherstellung zu dem gewünschten Ergebnis führte.

10 Des weiteren ist sehr überraschend, daß auch das bei der Herstellung der Folie im Betrieb anfallende Verschnittmaterial als Regenerat wieder für den Herstellprozess einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden gefällte Bariumsulfat-Typen eingesetzt. Gefälltes Bariumsulfat erhält man aus Bariumsalzen und Sulfaten oder Schwefelsäure als feinteiliges farbloses Pulver, dessen Korngröße durch die Fällungsbedingungen gut zu steuern ist. Gefälltes Bariumsulfat kann nach den üblichen Verfahren, die in Kunststoff-Journal 8, Nr. 10, 30-36 und Nr. 11, 36-31 (1974) beschrieben sind, hergestellt werden.

20 Die Menge an Bariumsulfat liegt erfindungsgemäß im Bereich von 0,2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

25 Die mittlere Korngröße des Bariumsulfats ist relativ klein und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 3  $\mu\text{m}$  (Sedigraphmethode). Die Dichte des verwendeten Bariumsulfates liegt im Bereich zwischen 4 und 5  $\text{g/cm}^3$ .

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat sowie 1 bis 25 Gew.-% gefälltes Bariumsulfat, zweckmäßigerweise mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 0,4 bis 1  $\mu\text{m}$ , wobei die Produkte "®Blanc fixe XR-HX" oder "Blanc fixe HXH" von der  
5 Firma Sachtleben Chemie, Deutschland, besonders bevorzugt sind.

Der Oberflächenglanz der erfindungsgemäßen Folie, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel  $20^\circ$ ), ist größer/gleich 10, vorzugsweise größer/gleich 15.

15 Die Lichttransmission (Transparenz) der erfindungsgemäßen Folie, gemessen nach ASTM-D 1003, ist kleiner/gleich 30 %, vorzugsweise kleiner/gleich 25 %. Die Einfärbung ist homogen und streifenfrei über die gesamte Lauflänge und die gesamte Folienbreite.

15 Durch die synergistische Wirkung der Additive Bariumsulfat, optischer Aufheller, und gegebenenfalls blauem Farbstoff in Verbindung mit einem optimierten Längsstreckverhältnis ist die erfindungsgemäße Folie weißer, d.h. weniger gelbstichig, und weniger lichtdurchlässig, d.h. sie hat eine niedrigere Transparenz als eine nur mit Bariumsulfat als Pigment ausgerüstete Folie.

20 Der E-Modul (ISO 527-1-2) der erfindungsgemäßen Folie in Längsrichtung liegt bei größer/gleich  $3300 \text{ N/mm}^2$ , vorzugsweise bei größer/gleich  $3500 \text{ N/mm}^2$ . Der E-Modul (ISO 527-1-2) der erfindungsgemäßen Folie in Querrichtung liegt bei größer/gleich  $4200 \text{ N/mm}^2$ , vorzugsweise bei größer/gleich  $4400 \text{ N/mm}^2$

25 Die Standardviskosität SV (DCE) von für die erfindungsgemäße Folie vorzugsweise eingesetztem Polyethylenterephthalat, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt im Bereich zwischen 600 und 1100, vorzugsweise zwischen 700 und 1000.

Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich aus der Standardviskosität SV (DCE) wie folgt:

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

- 5 Die weiß-opake Polyethylenterephthalat-Folie, die mindestens Bariumsulfat, einen optischen Aufheller und gegebenenfalls blauen Farbstoffe enthält, kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein.

- 10 In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

- 15 Für die mehrschichtige Ausführungsform ist es zweckmäßig, daß das Polyethylenterephthalat der Basisschicht eine ähnliche Standardviskosität besitzt wie das Polyethylenterephthalat der Deckschicht(en), die unmittelbar an die Basisschicht angrenzt(angrenzen).

- 20 In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem Polyethylennaphthalat-Homopolymeren oder aus einem Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat-Copolymeren oder einem Compound bestehen. In dieser besonderen Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls eine ähnliche Standardviskosität wie das Polyethylenterephthalat der Basisschicht.

- 25 In der mehrschichtigen Ausführungsform sind das Bariumsulfat sowie der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff vorzugsweise in der Basisschicht enthalten. Bei Bedarf können aber auch die Deckschichten ausgerüstet sein.

Anders als in der einschichtigen Ausführungsform beziehen sich bei der mehrschichtigen



Folie die Mengenangaben der Additive auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit dem/den Additiven ausgerüsteten Schicht.

5 Die erfindungsgemäße Folie kann ggf. auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung versehen sein.

Des weiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder, Labels oder anderer Werbeartikel eignet.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

15 Erfindungsgemäß können das Bariumsulfat, der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller in den Thermoplasten eingearbeitet oder alternativ bei der Folienherstellung über die Masterbatch-Technologie in den Extruder zudosiert werden.

20 Besonders bevorzugt ist die Zugabe des Bariumsulfats, des optischen Aufhellers und gegebenenfalls des blauen Farbstoffes über die Masterbatch-Technologie. Dabei werden die Additive in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen der Thermoplast selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat, oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

25 Wichtig ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des/der Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogener Weißgrad und somit auch eine homogene Opazität erreicht werden.

Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff mit ggf. weiteren Rohstoffen sowie dem optischen Aufheller, dem Bariumsulfat, gegebenenfalls dem blauen Farbstoff und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10 Gew.-% sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, ggf. koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ausgerüstet ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Zusätzlich ist eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer funktionalen Beschichtung versehen.

Erfindungsgemäß wird die Folie auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet, so daß die Beschichtung auf der fertigen Folie eine Dicke im Bereich von 5 bis 100 nm, bevorzugt von 20 bis 70 nm, insbesondere von 30 bis 50 nm aufweist. Die Beschichtung wird bevorzugt In-line aufgebracht, d.h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise vor der Querstreckung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung mittels des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden bevorzugt als Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen aufgetragen, besonders bevorzugt als wäßrige Lösung, Suspension oder Dispersion. Die genannten Beschichtungen verleihen der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion, beispielsweise wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch, oder sie verbessern z.B. die Aromabarriere oder ermöglichen die Haftung zu Materialien, die ohne die Beschichtung nicht auf der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsionen). Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die zusätzliche Funktionalität verleihen sind:

Acrylate, die bspw. in der WO 94/13476 beschrieben sind, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ), hydrophilische Polyester wie 5-Na-sulfoisophthalsäurehaltige PET/IPA Polyester, wie sie bspw. in der EP-A-0 144 878, der US-A-4,252,885 oder in der

EP-A-0 296 620 beschrieben sind, Vinylacetate, wie sie bspw. in der WO 94/13481 beschrieben sind, Polyvinylacetate, Polyurethane, Silane, Alkali- oder Erdalkalisalze von C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Ester.

5

Die Stoffe/Zusammensetzungen, die die zusätzliche Funktionalität verleihen, können die üblichen Additive, wie z.B. Antiblockmittel oder pH-Stabilisatoren in Mengen im Bereich zwischen 0,05 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, enthalten.

10 Die genannten Stoffe/Zusammensetzungen werden als verdünnte Lösung, Emulsion oder Dispersion vorzugsweise als wäßrige Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine oder beide Folienoberflächen aufgebracht, anschließend wird das Lösungsmittel verflüchtigt. Werden die Beschichtungen In-line vor der Querstreckung aufgebracht, reicht gewöhnlich die Temperaturbehandlung in der Querstreckung und anschließenden Hitzefixierung aus,  
15 um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann Schichtdicken von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm.

20 Bei dem bevorzugten Extrusionsverfahren zur Herstellung der Polyesterfolie wird das in dem Extruder aufgeschmolzene Polyestermaterial durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Vorfolie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen erfindungsgemäß bei T<sub>g</sub> + 10 K bis  
25 T<sub>g</sub> + 60 K (T<sub>g</sub> = Glastemperatur), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt erfindungsgemäß bei 2 bis 5, insbesondere bei 2,5 bis 4,5, das der Querstreckung bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5, und das der ggf. durchgeführten zweiten Längsstreckung bei 1,1 bis 3. Die erste Längsstreckung kann ggf. gleichzeitig mit der Querstreckung

(Simultantstreckung) durchgeführt werden. Anschließend an die Streckung folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen im Bereich von 200 bis 260 °C, insbesondere von 220 bis 250 °C. Anschließend an die Thermofixierung wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt.

5

Es hat sich völlig unerwartet herausgestellt, daß die Verfahrensparameter der Längsstreckung eine wesentliche Einflussgröße darstellen, von der die optischen Eigenschaften (Transparenz) der Folie abhängen. Zu den Verfahrensparametern der Längsrichtung gehören insbesondere das Längsstreckverhältnis und die Längsstrecktemperatur. Völlig überraschend konnte durch Variation des Längsstreckverhältnisses die Transparenz stark beeinflusst werden. Erhält man beispielsweise auf einer Folienanlage eine Folie, deren Transparenzwerte oberhalb der erfindungsgemäßen Werte liegen, so können erfindungsgemäße Folien mit niedrigerer Transparenz hergestellt werden, indem man in der Längsstreckung das Längsstreckverhältnis erhöht. Eine Erhöhung des Längsstreckverhältnisses um relativ 7 % ergab eine Reduzierung der Transparenz um relativ 15 bis 20 %.

10

15

20

25

Ein großer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen,

beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, in Lebensmittelanwendungen und je nach Funktionalität einer oder beider Oberflächen als  
5 fotografischer Film, als grafischer Film, laminierfähiger Film, metallisierbarer Film oder bedruckbarer Film.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

10 Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

### **Meßmethoden**

#### **15 Oberflächenglanz**

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

#### **Lichttransmission/Transparenz**

20 Unter der Lichttransmission/Transparenz ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

#### **25 Oberflächendefekte, homogene Einfärbung**

Die Oberflächendefekte und die homogene Einfärbung werden visuell bestimmt.

### **Mechanische Eigenschaften**

Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

### **SV (DCE), IV (DCE)**

- 5 Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

### **15 Gelbwert**

Der Gelbwert YID ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen.

### **Weißgrad**

- 15 Der Weißgrad wird nach Berger bestimmt, wobei in der Regel mehr als 20 Folienlagen aufeinander gelegt werden. Die Bestimmung des Weißgrades erfolgt mit Hilfe des elektrischen Remissionsphotometers ®ELREPHO der Firma Zeiss, Oberkochen (DE), Normlichtart C, 2° Normalbeobachter. Der Weißgrad wird als  $WG = RY + 3RZ - 3RX$  definiert.
- 20  $WG =$  Weißgrad,  $RY$ ,  $RZ$ ,  $RX =$  entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmessfilters. Als Weißstandard wird ein Pressling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989), beschrieben.
- 25 In den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige weiß-opake Folien, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

### Beispiel 1

Es wurde eine 50 µm dicke, weiß-opake Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat (RT32, KoSa, Deutschland), 18 Gew.-% Bariumsulfat (®Blanc fixe XR-HX, Sachtleben Chemie), 200 ppm optischen Aufheller (®Tinopal, Ciba-Geigy, Basel) und 40 ppm blauen Farbstoff (®Sudanblau 2, BASF Ludwigshafen) enthielt. Die Additive Bariumsulfat, optischer Aufheller und blauer Farbstoff wurden als Masterbatches zugegeben.

Das Polyethylenterephthalat, das zur Herstellung der Masterbatche verwendet wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) im Bereich von 900 bis 1100.

Das Masterbatch (1) setzte sich aus Klarrohstoff, 50 Gew.-% Bariumsulfat und 600 ppm optischem Aufheller zusammen. Das Masterbatch (2) enthielt neben Klarrohstoff 2000 ppm blauen Farbstoff.

Vor der Extrusion wurden 36 Gew.-% des Masterbatch (1), 2 Gew.-% des Masterbatch (2), und 62 Gew.-% Klarrohstoff bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet und anschließend im Extruder aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde durch eine Breitschlitzdüse extrudiert, mittels einer Kühlwalze abgekühlt und danach weiterverarbeitet.

Das bei der Folienherstellung eingestellte Längsstreckverhältnis betrug 3,1. Nach der Längsstreckung wurde die Folie mittels "Reverse gravure-roll coating"-Verfahren mit einer wässrigen Dispersion beidseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser 4,2 Gew.-% hydrophilischen Polyester (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiges PET/IPA Polyester, ®SP41, Ticona, USA), 0,15 Gew.-% kolloidales Siliziumdioxid (®Nalco 1060, Deutsche Nalco Chemie, Deutschland) als Antiblockmittel sowie 0,15 Gew.-% Ammoniumcarbonat (Merck, Deutschland) als pH-Puffer. Das Nassantragsgewicht betrug 2 g/m<sup>2</sup> pro beschichtete Seite. Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung

bei 40 nm.

### **Beispiel 2**

Beispiel 1 wurde wiederholt. Die Folie wurde jedoch nicht mit blauem Farbstoff  
5 ausgerüstet.

### **Beispiel 3**

Die Rezepturierung der Folie nach Beispiel 3 und ihre Beschichtung entsprach der der  
Folie nach Beispiel 2. Das Längsstreckverhältnis wurde aber auf 3,3 erhöht, während die  
10 eingestellten Längsstrecktemperaturen unverändert blieben.

### **Beispiel 4**

Es wurde eine 75 µm dicke, koextrudierte weiß-opake ABA-Folie hergestellt, wobei A die  
Deckschichten und B die Basisschicht symbolisiert. Die Rezeptur der 71 µm dicken  
15 Basisschicht entsprach der Rezeptur des Beispiels 2. Die 2 µm dicken Deckschichten  
enthielten 93 Gew.-% Klarrohstoff sowie 7 Gew.-% eines Masterbatches, das neben  
Klarrohstoff 10.000 ppm Siliciumdioxid (<sup>®</sup>Sylobloc, Grace, Deutschland) enthielt. Diese  
Folie zeichnet sich durch einen hohen Oberflächenglanz aus. Das Längsstreckverhältnis  
betrug 3,3. Die Folie wurde analog Beispiel 1 beschichtet, jedoch nur einseitig.

### **Vergleichsbeispiel 1**

Beispiel 3 wurde wiederholt. Das Längsstreckverhältnis wurde auf 2,8 reduziert, die  
eingestellten Längsstrecktemperaturen blieben unverändert. Die Folie wurde nach der  
Längsstreckung nicht beschichtet.

### **Vergleichsbeispiel 2**

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt. Die Folie wurde jedoch nicht mit optischem  
Aufheller ausgerüstet. Die Folie enthielt nur 18 Gew.-% Bariumsulfat, das beim



Rohstoffhersteller direkt eingearbeitet wurde. Die Standardviskosität des Bariumsulfat enthaltenden Rohstoffes betrug 810. Die Folie wurde nach der Längsstreckung nicht beschichtet.

- 5 Die nach den Beispielen 1 bis 4 hergestellten weiß-opaken PET-Folien und die nach den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellten Folien hatten das in der nachfolgenden Tabelle dargestellte Eigenschaftsprofil:

**Tabelle**

Eigenschaften	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl.-Bsp. 1	Vgl.- Bsp. 2
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	50	50	50	75	50	50
Oberflächenglanz 1. Seite	20	20	20	165	20	20
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	20	20	20	165	20	20
Lichttransmission/Transparenz [%]	20	20	16	12	25	24
Gelbzahl (YID)	12	14	14	18	15	24
Weißgrad nach Berger [%]	93	91	91	90	91	84
E-Modul längs [ $\text{N/mm}^2$ ]	3600	3600	3650	3650	3350	3500
E-Modul quer [ $\text{N/mm}^2$ ]	5200	5300	5200	5300	5300	5300
Reißfestigkeit längs [ $\text{N/mm}^2$ ]	150	155	155	150	150	150
Reißfestigkeit quer [ $\text{N/mm}^2$ ]	240	240	235	240	250	250
Reißdehnung längs [%]	180	175	175	170	180	175
Reißdehnung quer [%]	70	75	75	75	70	80
Einfärbung	strahlend weiß	strahlend weiß	strahlend weiß	strahlend weiß	strahlend weiß	gelb- stichig
Haftung gegenüber Druckfarben und fotografischen Emulsionen	1	1	1	einseitig 1	2	2
1 = hervorragend; 2 = schlecht						

\* \* \* \* \*

5 Patentansprüche

1. Weiß-opake Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mindestens Bariumsulfat und mindestens einen optischen Aufheller enthält, daß das Bariumsulfat und/oder der optische Aufheller direkt in den kristallisierbaren Thermoplasten eingearbeitet sind oder als Masterbatch bei der Folienherstellung zudosiert werden und daß mindestens eine Oberfläche der Folie eine funktionale Beschichtung mit einer Dicke im Bereich von 5 bis 100 nm trägt.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bariumsulfat als Pigment in einer Menge im Bereich zwischen 0,2 und 40 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, und daß das Bariumsulfat über die Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert wird.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie den optischen Aufheller in einer Menge im Bereich von 10 bis 50.000 ppm enthält, insbesondere von 20 bis 30.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 25.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, und daß der optische Aufheller vorzugsweise über die Masterbatch-Technologie bei der

Folienherstellung zudosiert wird.

5. Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der optische Aufheller ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Bis-benzoxazole, Phenylcumarine oder Bis-sterylbi-  
5 phenyle, insbesondere Phenylcumarin, besonders bevorzugt Triazin-phenylcumarin.

6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu dem optischen Aufheller auch noch einen in Polyester löslichen blauen Farbstoff enthält ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Kobaltblau, Ultramarinblau, Anthrachinonfarbstoffe oder Kombinationen von diesen, insbesondere Sudanblau, und daß sie den blauen Farbstoff in Mengen im Bereich von 10 bis 10.000 ppm, insbesondere 20 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, enthält.  
10  
15

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bariumsulfat gefälltes Bariumsulfat enthält in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, und daß die mittlere Korngröße des Bariumsulfats im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 3 µm (Sedigraphmethode) liegt.  
20

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°), von  $\geq 10$ , vorzugsweise von  $\geq 15$ , besitzt, daß sie eine Lichttransmission (Transparenz), gemessen nach ASTM-D 1003, von  $\leq 30$  %, vorzugsweise von  $\leq 25$  %, und daß  
25

ihre Einfärbung homogen und streifenfrei ist über die gesamte Lauflänge und die gesamte Folienbreite.

- 5 9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einschichtig oder mehrschichtig ist, wobei sie in der mehrschichtigen Form mindestens eine Basisschicht und mindestens eine Deckschicht enthält und wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

- 10 10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einer ihrer Oberflächen eine funktionale Beschichtung mit einer Dicke im Bereich von 20 bis 70 nm, insbesondere von 30 bis 50 nm, trägt, wobei die Beschichtung als Lösung, Suspension oder Dispersion aufgetragen ist, besonders bevorzugt als wäßrige Lösung, Suspension oder Dispersion, und daß die Beschichtung Stoffe/Zusammensetzungen enthält ausgewählt aus der Gruppe  
15 enthaltend Acrylate, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ), hydrophilische Polyester wie 5-Na-sulfoisophthalsäurehaltige PET/IPA Polyester, Vinylacetate, Polyvinylacetate, Polyurethane, Silane, Alkali- oder Erdalkalisalze von  $\text{C}_{10}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Ester und Mischungen von diesen.

- 20 11. Folie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zusätzliche Additive wie Antiblockmittel oder pH-Stabilisatoren in Mengen im Bereich zwischen 0,05 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, enthält.

- 25 12. Verfahren zum Herstellen einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der kristallisierbare Thermoplast in einem Extruder aufgeschmolzen und verdichtet wird, bei dem dann das aufgeschmolzene Thermoplastmaterial durch eine

Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt, anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Strecktemperaturen im Bereich von  $T_g + 10 \text{ K}$  bis  $T_g + 60 \text{ K}$  eingestellt werden und daß das Streckverhältnis der Längsstreckung im Bereich von 2 bis 5, insbesondere von 2,5 bis 4,5, das der Querstreckung im Bereich von 2 bis 5, insbesondere von 3 bis 4,5, und das der ggf. durchzuführenden zweiten Längsstreckung im Bereich von 1,1 bis 3 eingestellt wird.

- 5
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Längsstreckung gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultantstreckung) durchgeführt wird.
- 15
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Streckung die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen im Bereich von 200 bis 260 °C, vorzugsweise von 220 bis 250 °C, durchgeführt wird.
- 20
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Transparenz der Folie über das Längsstreckverhältnis und/oder über die Längsstrecktemperatur eingestellt wird.
- 25
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Folie Regenerat in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet wird.
17. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für Innenraum-

Mitsubishi Polyester Film GmbH

00/053 MFE

- 22 -

5

verkleidungen, für Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, in Lebensmittelanwendungen und je nach Funktionalität einer oder beider Oberflächen als fotografischer Film, als grafischer Film, als laminierfähiger oder metallisierbarer Film oder als bedruckbarer Film.

\* \* \* \* \*

5 Zusammenfassung

Weiß-opake Folie mit niedriger Transparenz aus einem kristallisierbaren Thermoplast mit zusätzlicher Funktionalität

- 10 Die Erfindung betrifft eine weiß-opake Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält. Die Folie enthält mindestens Bariumsulfat und mindestens einen optischen Aufheller und das Bariumsulfat und/oder der optische Aufheller sind direkt in den kristallisierbaren Thermoplasten eingearbeitet oder werden als Masterbatch bei der Folienherstellung zudosiert. Mindestens
- 15 eine Oberfläche der Folie trägt eine funktionale Beschichtung mit einer Dicke im Bereich von 5 bis 100 nm, um der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion wie Siegelfähigkeit, Bedruckbarkeit, Metallisierbarkeit, Sterilisierbarkeit, Antistatik, Aromabarriere oder Haftungsverbesserung zu Materialien, die ohne die Beschichtung nicht auf der Folienoberfläche haften würden, z.B. fotografische Emulsionen, zu verleihen.

20

\* \* \* \* \*